

Jerzy JABŁOŃSKI*
Władysław JANUSZ*
Ryszard SPRYCHA*
Marek RESZKA*

WPLYW NIEKTÓRYCH WIELOWARTOŚCIOWYCH JONÓW NIEORGANICZNYCH NA WŁASNOŚCI GRANICY FAZ TiO_2 /ROZTWÓR ELEKTROLITU

Przeprowadzono badania adsorpcji jonów Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} a także Zn^{2+} i Cd^{2+} na granicy faz TiO_2 /roztwór elektrolitu oraz określono ich wpływ na ładunek powierzchniowy i potencjał elektrokinetyczny. Stwierdzono charakterystyczną zależność wielkości sorpcji od pH /występowanie krawędzi adsorpcji/ oraz brak wyraźnej zależności gęstości adsorpcji cynku i kadmu od stężenia elektrolitu podstawowego. W ustalonych warunkach stałe kompleksowania powierzchniowego kationów rosną w szeregu $Ba > Sr > Ca > Zn < Cd$. Adsorpcja kationów ma wyraźny wpływ na wielkość ładunku powierzchniowego TiO_2 określonego metodą miareczkowania potencjometrycznego oraz położenie punktu pzc. W obecności jonów Cd^{2+} i Zn^{2+} przesunięcie pH pzc obserwuje się już przy stężeniach kationów rzędu $10^{-6}M$.

1. Wstęp

Zjawiskom adsorpcji jonów nieorganicznych na granicy faz tlenek metalu/roztwór elektrolitu poświęca się w literaturze dużo uwagi. Jest to proces istotny zarówno z teoretycznego jak i praktycznego punktu widzenia. Zjawiska sorpcyjne są np. powszechnie spotykane w środowisku naturalnym, gdzie regulują obieg pierwiastków w wodzie i glebie. Występują one także w wielu procesach technologicznych, m.in. podczas wzbogacania i przeróbki rud /flotacja, ługowanie i inne/ wpływając w zasadniczy sposób na ich efektywność. Proces adsorpcji kationów, szczególnie wielowartościowych, może modyfikować właściwości adsorbentu zmieniając strukturę obszaru międzyfazowego, wielkość lub znak ładunku powierzchniowego oraz rozkład potencjału w p.w.e. Ma to zasadnicze znaczenie dla stabilności układów koloidalnych.

Adsorpcja jonów wapniowców na powierzchni tlenków jest badana głównie dla określenia mechanizmu procesu oraz struktury p.w.e.

*Zakład Radiochemii i Chemii Koloidów, Wydział Chemii UMCS,
20-031 Lublin

Badania te mogą mieć jednak również znaczenie praktyczne, ze względu na toksyczność strontu i baru oraz ich promieniotwórczych izotopów /szczególnie Sr-90 i Sr-89/. Badania takie prowadzono m.in. na SiO_2 /Clark 1968/,

Fe_2O_3 /Brewsma 1971/, Al_2O_3 /Huang 1973/ oraz na TiO_2 /Jang 1986, D.W.Fuerstenau 1981/. Stwierdzono m.in., że adsorpcja wapniowców na TiO_2 zachodzi na dwóch powierzchniowych grupach hydroksylowych lub jako adsorpcja połączona z powierzchniową hydrolizą jonu wapniowca /Jang 1986/. Obserwowany w wielu przypadkach związek pomiędzy adsorpcją jonów a ich hydrolizą w roztworze jest szczególnie widoczny w przypadku tzw. metali hydrolizujących, do których należą m.in. cynk i kadm. Według niektórych źródeł wielkość sorpcji wolnego, uwodnionego jonu metalu $[\text{Me}^{n+}]_{\text{aq}}$ jest znikoma w porównaniu z wielkością sorpcji produktów jego hydrolizy /Forbes 1974, James 1972, Mac Naughton 1974, Matijević 1961, Kinniburgh 1981/. W niektórych przypadkach wartość pH, przy którym następuje gwałtowny wzrost sorpcji kationu leży w pobliżu pierwszego stopnia hydrolizy tego metalu $[\text{pK}_1]$. Taką zależność obserwowano między innymi podczas adsorpcji jonów Fe^{3+} , Cr^{3+} , Co^{3+} i Ca^{2+} na SiO_2 /James 1972/, a także innych metali, np. Mg^{2+} , Al^{3+} i Sr^{2+} /Benes 1980, Kinniburgh 1982/. Istnieje jednak również wiele takich przypadków, dla których wartość pH wzrostu sorpcji i pK_1 nie pokrywają się /Kinniburgh 1981, Stumm 1976, Kinniburgh 1976/. Niezależnie od poglądów na temat szczegółowego mechanizmu sorpcji jonów, w tradycyjnym rozumieniu większość z nich wiąże się z powierzchnią ciała stałego w sposób specyficzny. W związku z tym, w przeciwieństwie do prostych jonów związanych z powierzchnią wyłącznie przy pomocy oddziaływań elektrostatycznych, mogą one wyraźnie zmieniać wielkość ładunku powierzchniowego i rozkład potencjału w p.w.e. Pociąga to za sobą zmianę położenia, na skali pH, punktu ładunku zerowego /p.z.c/ osadu oraz jego własności elektrokinetycznych.

W niniejszej pracy przedstawiono wyniki badań adsorpcji jonów Ca^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+} a także Zn^{2+} i Cd^{2+} na granicy faz TiO_2 /roztwór elektrolitu / NaCl i NaClO_4 / oraz wyniki miareczkowań potencjometrycznych tych układów. Przeprowadzono także w ograniczonym zakresie pomiary potencjału zeta. W oparciu o powyższy zestaw danych doświadczalnych przedyskutowano mechanizm sorpcji i wyznaczono niektóre parametry p.w.e. oraz określono charakter, wielkość i zakres zmian zachodzących w p.w.e. pod wpływem sorpcji tych kationów.

2. Materiały i roztwory

Do badań użyto dwóch próbek spektralnie czystego TiO_2 produkcji POCh Gliwice, o różnej strukturze krystalograficznej. Analiza dyfrakto-

metryczna wykazała, że jedna z nich jest charakterystyczna dla rutylu, druga zaś dla anatazu. Powierzchnia właściwa osadów wyznaczona metodą cieplnej desorpcji azotu wynosiła odpowiednio $6 \text{ m}^2/\text{g}$ i $13,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Pomiarы potencjometryczne i elektrokinetyczne prowadzono w roztworach NaClO_4 lub NaCl o stężeniach 10^{-3} do 10^{-1} M . Roztwory sporządzano na wodzie dwukrotnie destylowanej z odczynników o czystości cz.d.a. produkcji POCh Gliwice.

3. Metodyka pomiarów

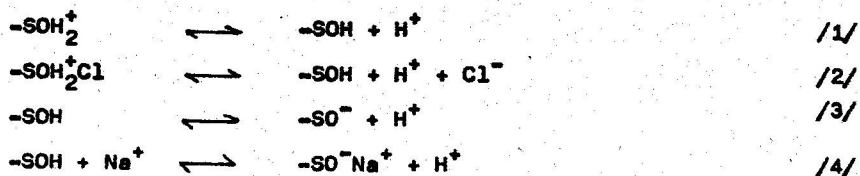
Miareczkowanie potencjometryczne prowadzono w termostатовanym naczynku teflonowym w temperaturze 25°C , w atmosferze azotu oczyszczonego od CO_2 . Do pomiarów pH stosowano pehametr PHM-84 Research firmy Radiometer, połączony z rejestratorem REC-61 oraz zestaw elektrod G 202C i K 401. Ładunek powierzchniowy TiO_2 wyznaczano na podstawie danych z miareczkowań elektrolitu nośnego i suspensji.

Pomiary adsorpcji jonów wapniowców oraz cynku i kadmu prowadzono stosując jako wskaźniki izotopy Ca-45, Sr-90, Ba-133, Cd-115 i Zn-65 produkcji ORIPJ Świerk. Jako metodę podstawową stosowano pomiar ubytku aktywności z roztworu. Pomiaru aktywności źródeł dokonywano przy pomocy licznika scyntylacyjnego LS 1801, licznika Gamma 5500B /BECKMAN/, a także zestawu Standard 70 w przypadku izotopów Sr-90 i Ba-133. Wielkość potencjału zeta wyznaczono za pomocą przyrządu Laser Zee Meter Pen Kem, model 501 /USA/. Pomiary prowadzono w suspensji o kontrolowanym pH i stężeniach jonów jak w pomiarach ładunku.

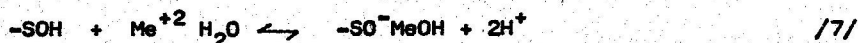
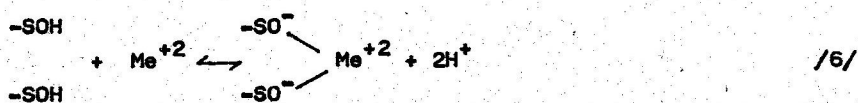
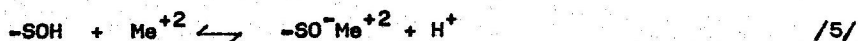
4. Omówienie i dyskusja wyników

Adsorpcja jonów elektrolitu, podobnie jak adsorpcja jonów H^+ lub OH^- na granicy faz, według teorii site binding p.w.e., związana jest z formowaniem się na powierzchni tlenku ładunku powierzchniowego.

Proces ten można opisać reakcjami:



W przypadku obecności kationów wielowartościowych, adsorpcja może następować na więcej niż jednym miejscu, a ponadto może być związana z hydrolizą kationu, np. dla kationów dwuwartościowych mogą mieć miejsce reakcje:

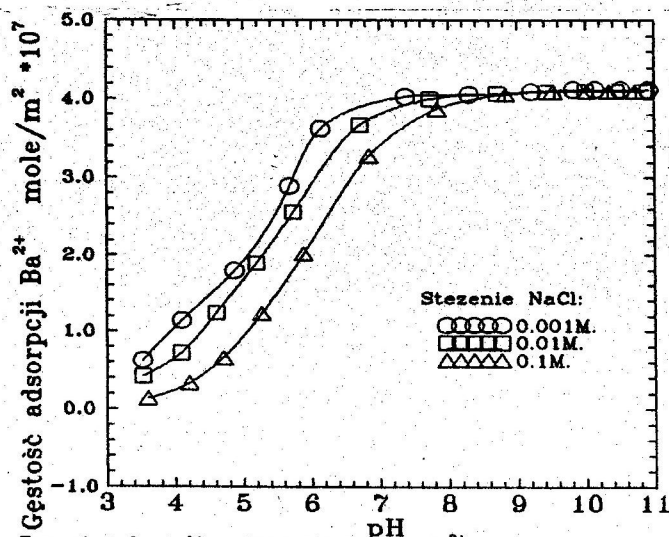


Rozróżnienie reakcji /6/ i /7/ na podstawie ilości uwolnionych jonów H^+ jest niemożliwe, gdyż w obu przypadkach uwalniane są dwa jony wodoru przez jeden kation metalu. Rozstrzygnięcie mechanizmu adsorpcji może nastąpić tylko przez określenie zależności adsorpcji od potencjału powierzchniowego. W reakcji /6/ jest ona funkcją potencjału w drugiej potęgze podczas, gdy w reakcji /7/ w pierwszej.

We wszystkich badanych w niniejszej pracy układach otrzymano charakterystyczną dla większości kationów zależność przebiegu sorpcji od pH. Wzrost poziomu sorpcji od zera do 100% następował tutaj w bardzo wąskim zakresie pH, nie przekraczającym na ogół dwóch jednostek /Kinniburgh 1981/, przy czym położenie "krawędzi" adsorpcji zależy od rodzaju adsorbującego się kationu oraz od jego stężenia.

Stosownie do reakcji /5/ - /7/, im adsorpcja kationu jest silniejsza, tym niższe jest pH, przy którym proces ten zaczyna zachodzić i osiąga nasycenie.

Na rys. 1 przedstawiono przykładową zależność wielkości sorpcji jonów Ba^{2+} o stężeniu 0.0001 M od pH dla 3 stężeń elektrolitu.

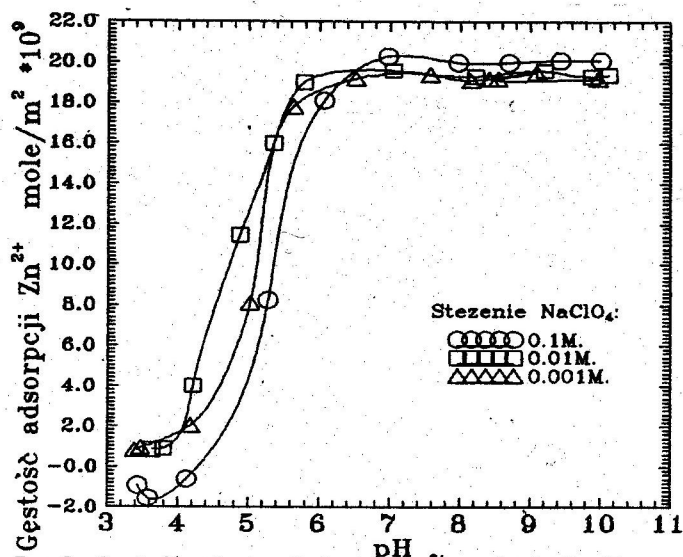


Rys. 1. Gęstość adsorpcji jonów Ba^{2+} w funkcji pH na granicy TiO_2 / wodny roztwór NaCl o różnej sile jonowej.
Fig. 1. Adsorption of Ba^{2+} ions vs. pH at the TiO_2 /solution interface in the presence of different concentration of NaCl .

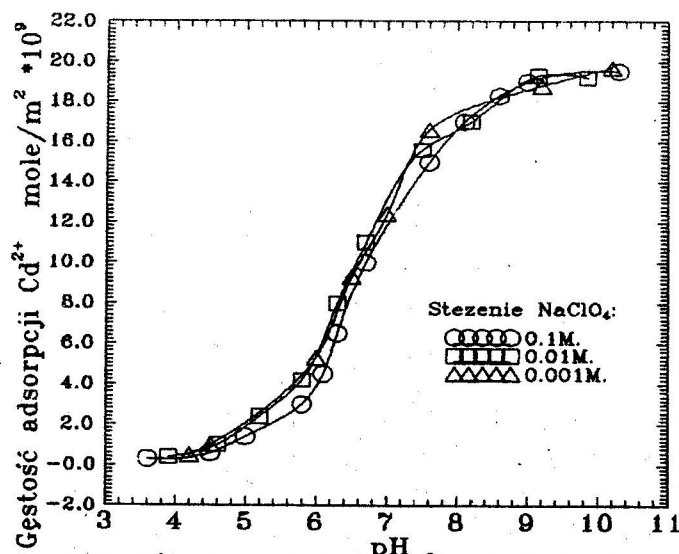
Analogiczne przebiegi krzywych otrzymano dla jonów Sr^{2+} i Ca^{2+} , przy czym położenie "krawędzi" adsorpcji pozwala na ustalenie sekwencji: $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$. Widoczny na rys. 1 wyraźny wpływ elektrolitu obojętnego na wielkość adsorpcji obserwowano także dla Sr^{2+} i Ca^{2+} .

Można go wyjaśnić konkurencją reakcji /5/ - /7/ z reakcją /4/. Wpływ ten jest większy dla niższych stężeń początkowych wapniowców, maleje natomiast przy wzroście ich stężenia.

Nieco odmienny przebieg ma proces adsorpcji jonów Zn^{2+} i Cd^{2+} na TiO_2 . Typowe zależności wielkości sorpcji od pH dla tych jonów przedstawiono odpowiednio na rys. 2 i rys. 3 dla wybranych stężeń początkowych jonów i trzech stężeń elektrolitu podstawowego /ze względu na możliwość tworzenia się kompleksów chlorkowych stosowano w przypadku Zn i Cd roztwory NaClO_4 /. Porównując przebieg krzywych dla obu jonów można zauważyć, że krawędzie wzrostu adsorpcji jonów Cd^{2+} leżą w zakresie pH bardziej zasadowym niż jonów Zn^{2+} . Jest to zrozumiałe, gdyż skłonność jonów kadmowych do hydrolizowania w roztworze wodnym jest nieco niższa niż jonów cynkowych [$\text{p}K_{1\text{Cd}} = 4,3$; $\text{p}K_{1\text{Zn}} = 4,9$] /Baes 1976, Inczedy 1979/. Charakterystyczny dla przebiegu sorpcji zarówno jonów cynku jak i kadmu w badanym układzie jest niewielki wpływ siły jonowej elektrolitu na wielkość adsorpcji /inny niż w przypadku wapniowców/.

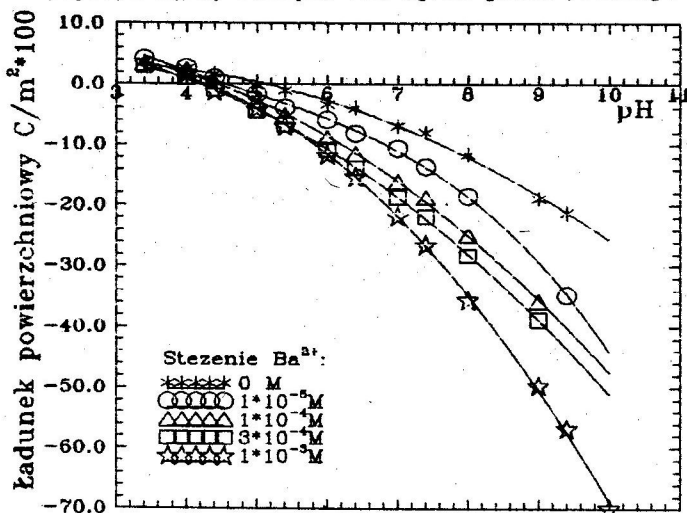


Rys.2. Gęstość adsorpcji jonów Zn^{2+} w funkcji pH na granicy TiO_2 / wodny roztwór NaClO_4 o różnej sile jonowej.
Fig. 2. Adsorption of Zn^{2+} ions vs. pH at the TiO_2 /solution interface in the presence of different concentration of NaClO_4 .

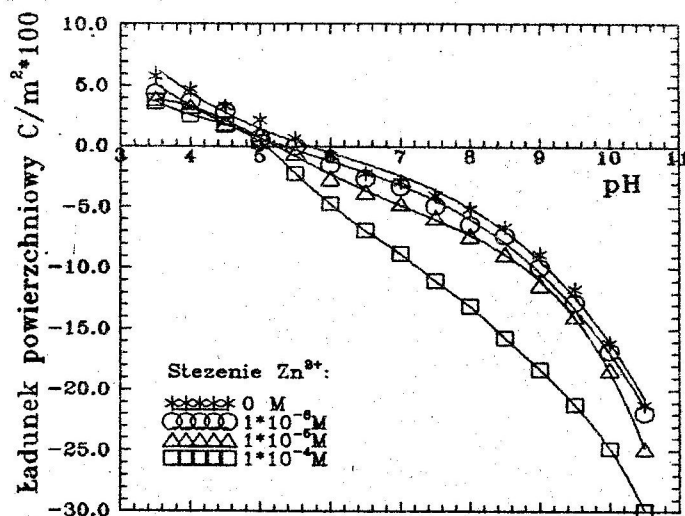


Rys. 3. Gęstość adsorpcji jonów Cd^{2+} w funkcji pH na granicy TiO_2 /wodny roztwór NaClO_4 o różnej sile jonowej.
 Fig. 3. Adsorption of Cd^{2+} ions vs. pH at the TiO_2 /solution interface in the presence of different concentration of NaClO_4 .

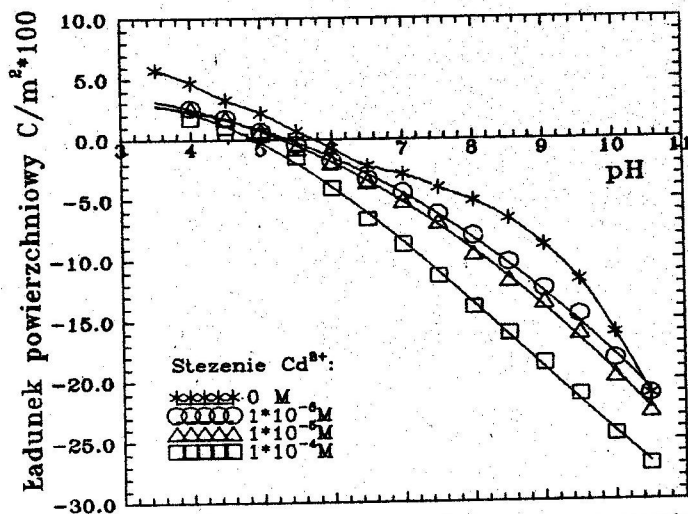
Wg niektórych autorów można to wyjaśnić np. nierównocześnieścią poszczególnych miejsc adsorpcyjnych na powierzchni ciała stałego /Benjamin 1981, Benjamin 1979/, która skutecznie eliminuje czynnik konkurencyjności adsorpcji pomiędzy różnymi rodzajami jonów /reakcje /5-7/ 1 /4/.



Rys. 4. Gęstość ładunku powierzchniowego na granicy TiO_2 /roztwór 0.1M NaCl w obecności i pod nieobecność jonów Ba^{2+} .
 Fig. 4. Surface charge density vs. pH at the interface TiO_2 /0.1M NaCl solution in presence and absence Ba^{2+} ions.



Rys. 5. Gęstość ładunku powierzchniowego na granicy TiO_2 /roztwór 0.1M $NaClO_4$ w obecności i pod nieobecność jonów Zn^{2+} .
Fig. 5. Surface charge density vs. pH at the TiO_2 /0.1 M $NaClO_4$ solution in presence and absence Zn^{2+} ions.



Rys. 6. Gęstość ładunku powierzchniowego na granicy TiO_2 /roztwór 0.1M $NaClO_4$ w obecności i pod nieobecność jonów Cd^{2+} .
Fig. 6. Surface charge density at the TiO_2 /aqueous solution of 0.1M $NaClO_4$ in presence and absence Cd^{2+} ions.

Na rys. 4, 5 i 6 przedstawiono wybrane wyniki miareczkowań potencjometrycznych w postaci zależności gęstości ładunku powierzchniowego od

pH, odpowiednio dla układu $\text{TiO}_2/\text{NaCl}-\text{Ba}^{2+}$ /charakterystycznego dla wszystkich wapniowców/ oraz $\text{TiO}_2/\text{NaClO}_4-\text{Zn}^{2+}$ i $\text{TiO}_2/\text{NaClO}_4-\text{Cd}^{2+}$.

We wszystkich badanych przypadkach wpływ jonów dwuwartościowych był podobny jak na rys. 4-6. Adsorpcja tych jonów na powierzchni TiO_2 powoduje przesunięcie pH_{pzc} osadu w stronę niższych wartości pH tym wyraźniejsze im wyższe stężenie kationu. Wzrost stężenia dwuwartościowych kationów, przy określonym pH, powoduje także obniżenie wartości ładunku powierzchniowego, przy czym efekt ten zgodnie z oczekiwaniem, staje się bardziej wyraźny powyżej pH_{pzc} . Na podstawie danych przedstawionych na rys. 4-6 wyznaczono stałe jonizacji i kompleksowania powierzchniowych grup hydroksylowych według reakcji /1-6/. Wyniki obliczeń dla układu rutil/wapniowce- NaCl przedstawiono w tabeli 1, zaś dla układu anataz/cynkowce- NaClO_4 w tabeli 2.

Tabela 1
Stałe jonizacji i kompleksowania jonów w układzie $\text{TiO}_2/\text{NaCl}-\text{Me}^{2+}$.

Me^{2+}	Stężenie M	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_A-	pK_{Na^+}	$\text{pK}_{\text{Me}^{2+}}$
-	-	2,5	7,6	2,7	6,6	-
Ca^{2+}	0.00001	2,2		3,3		
	0.0001	2,1	7,6	3,3	6,9	4,9 ¹
	0.0003	1,7		4,3		6,4 ²
	0.001	2,2		4,3		
Sr^{2+}	0.000001	2,3		2,6		
	0.0001	1,3	7,4	3,0	6,7	3,82 ¹
	0.001	1,3		2,6		5,26 ²
Ba^{2+}	0.00001	2,2		3,4		
	0.0001	2,3		3,4	6,6	3,6 ¹
	0.0003	1,7	7,4	2,3		5,1 ²
	0.001	1,8		3,2		

Indeks "1" oznacza stałą reakcji /6/, zaś indeks "2" - stałą reakcji /7/.

Analiza stałych zamieszczonych w obu tabelach wskazuje, że w przypadku niskich stężeń jonów wapniowców /poniżej 0.0001 M/ obserwuje się niewielkie zmiany stałych pK_{a1} , pK_A- . Wzrost stężenia jonów dwuwartościowych powoduje spadek wartości pK związany ze zmniejszaniem się

ilości dodatnio naładowanych grup powierzchniowych. Adsorpcja jonów Zn^{2+} i Cd^{2+} powoduje natomiast zmiany wartości stałych przy znacznie niższych stężeniach jonów w roztworze.

Tabela 2

Stałe jonizacji i kompleksowania jonów w układzie $TiO_2/NaClO_4-Me^{2+}$.

Me^{2+}	Stężenie M	pK_{a1}	pK_{a2}	pK_{A-}	pK_{Na+}	$pK_{Me^{2+}}$
Zn^{2+}	0.000001	2.34		3.82		
	0.00001	2.55	8.05		7.41	3.26
	0.0001	2.39		3.34		
Cd^{2+}	0.0001	2.025	8.85	3.41	6.99	3.15
-	0	2.92	9.38	4.52	7.12	

Wartości stałych pK_{a2} i pK_{K+} /związanych z tworzeniem ujemnie naładowanych grup powierzchniowych/ nie zmieniają się znacząco w obecności jonów dwuwartościowych. Wyjątkiem jest jon Zn^{2+} , którego obecność w układzie powoduje wzrost wartości stałej o jeden rząd. Stałość wartości pK_{a2} i pK_{A-} świadczy o tym, że adsorpcja jonów dwuwartościowych zachodzi najprawdopodobniej na powierzchniowych grupach - SOH. Stałe kompleksowania powierzchniowego $pK_{Me^{2+}}$ rosną w następującym szeregu



W badanym układzie szereg ten odpowiada jednocześnie wielkości przesunięcia pH_{pzc} w kierunku niższych wartości pH.

Wyniki pomiarów potencjału zeta wykazały, że obecność jonów dwuwartościowych w układzie powoduje przesunięcie $pH_{i,ep}$ w kierunku wyższych wartości pH /tj. w kierunku przeciwnym do zmian pzc / oraz spadek bezwzględnej wartości potencjału powyżej i.ep. Zachowanie to jest typowe dla tego typu układów i świadczy o specyficznym charakterze adsorpcji.

W całym badanym zakresie stężeń jonów dwuwartościowych nie obserwowano natomiast odwrócenia wartości ładunku charakterystycznego dla procesu powierzchniowego wytrącania wodorotlenków metali.

5. Literatura

- 1 Baes C., Mesmer R. in "The Hydrolysis of Cations" NY., 1976
- 2 Benes P., Mayer V. in "Trace Chemistry of Aqueous Solutions" Praga 1980

- 3 Benjamin M., praca doktorska, Stanford Univ., 1979
- 4 Benjamin M., Leckie J. in "Contaminants and Sediments", Michigan, 1981
- 5 Breeuwsma A., Lyklema J., Disc. Faraday Soc. 52, 324, 1971
- 6 Clark S.W., Cooke S.R.B. AIME Trans. 241, 334, 1968
- 7 Forbes E.A., Posner A.M., Quirk J.P., J.Coll.Int.Sci., 49, 403, 1974
- 8 Fuerstenau D.W., Manmohan D., Raghavan G., in "Adsorption from Aqueous Solution", N.Y. 1981
- 9 Huang C.P., Stumm W., J.Coll.Int.Sci. 43, 409, 1973
- 10 Inczedy J. in "Równowagi kompleksowania w chemii analitycznej" PWN Warszawa 1979
- 11 James R.O., Healy T.W., J.Coll. Int.Sci., 40, 42, 1972
- 12 Jang H.M., Fuerstenau D.W., Colloids and Surfaces 21, 235, 1986
- 13 Kinniburgh D.G., Jackson M., Syers K., Soil.Sci.Soc.Am.J., 40, 796, 1976
- 14 Kinniburgh D.G., Jackson M., in "Adsorption of Inorganics at Solid-Liquid Interfaces", Michigan, 1981
- 15 Kinniburgh D.G., Soil.Sci.Soc.Am.Proc. 39, 464, 1975
- 16 MacNughton M., James R.O., J.Coll.Int.Sci., 47, 431, 1974
- 17 Matijević E., J.Phys.Chem. 65, 826, 1961
- 18 Stumm W., Hohl H., Dalang F., Croatica Chem. Acta, 48, 491, 1976

ABSTRACT

Jabłoński J., Janusz W., Sprycha R., Reszka M., 1990. Influence of some multivalent inorganic ions on the properties of TiO_2 /electrolyte interface. Physicochemical Problems of Mineral Processing, 22; 21-31 (Polish text)

Adsorption of Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} and Zn^{2+} , Cd^{2+} ions the TiO_2 /electrolyte interface and their influence on the electrical surface charge and zeta potential was studied. The existence of adsorption edge and small effect of supporting electrolyte on the adsorption density of these ions were observed.

Surface complexation constants of studied ions increased in the order $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca}$ and $\text{Cd} > \text{Zn}$. PZC of titania in the presence of specifically adsorbed ions was shifted towards lower values of pH while the IEP increased.

СОДЕРЖАНИЕ

И. Яблоньски, В. Януш, Р. Спрвха, М. Решка, 1990. Влияние некоторых неорганических поливалентных ионов на свойства границы раздела TiO_2 /раствор электролита. Физикохимические вопросы обогащения. 22; 21-31.

Исследовано адсорпцию ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} и Zn^{2+} , Cd^{2+} на границе раздела TiO_2 - раствор электролита и определено их влияние на поверхностный заряд и потенциал дзета. Определено зависимость величины сорпции от значения pH раствора и давления основного электролита за исключением ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} . В определенных условиях константы поверхностного комплексования увеличиваются в ряде $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ и $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.